

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(11) 【公開番号】 特開平 9-3770

(43) 【公開日】 平成 9 年 (1997) 1 月 7 日

(54) 【発明の名称】 表面処理されたガラスクロス

(51) 【国際特許分類第 6 版】

D06M 13/513

C03C 25/02

C08J 5/08

D03D 15/12

// C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610

【F I】

D06M 13/50

C03C 25/02 Q

C08J 5/08

D03D 15/12 A

C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610 T 7511-4E

【審査請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 OL

【全頁数】 7

(21) 【出願番号】 特願平 7-151362

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1995) 6 月 19 日

(71) 【出願人】

【識別番号】 000003975

【氏名又は名称】 日東紡績株式会社

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) [Publication Number of Unexamined Application (A)] Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-3770

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1997 (1997) January 7 day

(54) [Title of Invention] SURFACE TREATED GLASS CLOTH

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

D06M 13/513

C03C 25/02

C08J 5/08

D03D 15/12

// C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610

[FI]

D06M 13/50

C03C 25/02 Q

C08J 5/08

D03D 15/12 A

C08J 5/24 CFC

H05K 1/03 610 T 7511-4E

[Request for Examination] Examination not requested

[Number of Claims] 4

[Form of Application] OL

[Number of Pages in Document] 7

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7-151362

(22) [Application Date] 1995 (1995) June 19 day

(71) [Applicant]

[Applicant Code] 000003975

[Name] NITTO BOSEKI CO. LTD. (DN 69-053-9622)

【住所又は居所】福島県福島市郷野目字東1番地

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Gonome letter east 1

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】000231109

[Applicant Code] 000231109

【氏名又は名称】株式会社ジャパンエナジー

[Name] JAPAN ENERGY CORPORATION (DN 69-056-8118)

【住所又は居所】東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

[Address] Tokyo Minato-ku Toranomon 2-10-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】松本 守正

[Name] Matsumoto Morimasa

【住所又は居所】福島県福島市荒井字中町裏43-9

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Arai letter Nakama chi reverse side 43-9

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】鈴木 芳治

[Name] Suzuki Yoshiharu

【住所又は居所】福島県福島市南向台1丁目3-10

[Address] Fukushima Prefecture Fukushima City Nankodai 1-Chome 3-10

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】土田 克之

[Name] Tsuchida Katsuyuki

【住所又は居所】埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号  
株式会社ジャパンエナジー内

[Address] Inside of Saitama Prefecture Toda City Niizo Minami 3-17-35 Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】熊谷 正志

[Name] Kumagaya Masashi

【住所又は居所】埼玉県戸田市新曽南3丁目17番35号  
株式会社ジャパンエナジー内

[Address] Inside of Saitama Prefecture Toda City Niizo Minami 3-17-35 Japan Energy Corporation (DN 69-056-8118)

(74) 【代理人】

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

【弁理士】

[Patent Attorney]

(57) 【要約】

(57) [Abstract]

【目的】 優れた耐CAF性を長期間に亘って保持できるプリント配線板を得るに好適な表面処理ガラスクロスが提供する。

[Objective] Obtains printed circuit board which extending to long period, can keep CAF resistance which is superior preferred surface treated glass cloth offers.

【構成】 ガラスクロス基材を、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤で処理してなることを特徴とする表面処理されたガラスクロス。

[Constitution] Treating glass cloth substrate, with silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, it designates that it becomes as feature, surface treated glass cloth.

【特許請求の範囲】

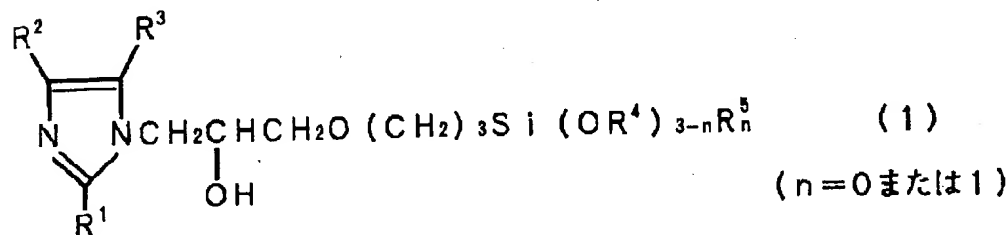
[Claim(s)]

【請求項1】 末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤を含むことを特徴とするガラスクロス表面処理剤。

[Claim 1] Glass cloth surface treatment agent which designates that silane coupling agent which possesses imidazole group in the end

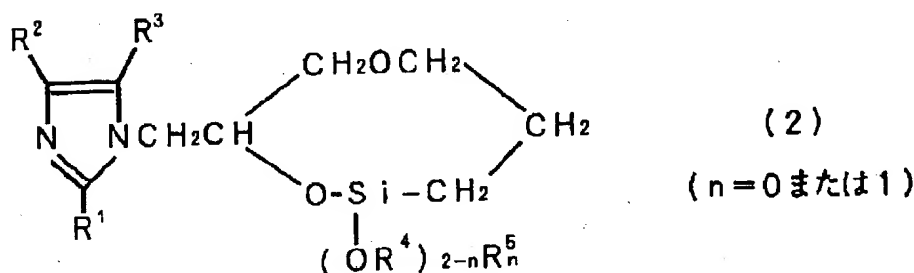
【請求項2】 末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤が、一般式

【化1】



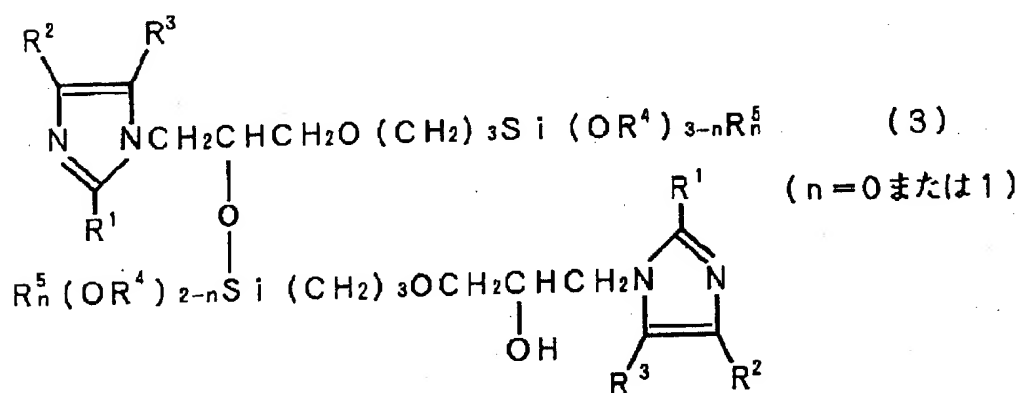
【化2】

[Chemical Formula 2]



【化3】

[Chemical Formula 3]



(ただし、一般式(1)、(2)又は(3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R<sup>4</sup>はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、nは0または1の整数である)で示される化合物である、請求項1に記載のガラスクロス表面処理剤。

【請求項3】 ガラスクロス基材を、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤で処理してなることを特徴とする表面処理されたガラスクロス。

【請求項4】 末端にイミダゾール基を有するシランカップ

is included as feature.

[Claim 2] Silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, General Formula

[Chemical Formula 1]

(However, General Formula (1) In (2) or (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl group, vinyl group and the phenyl group or benzyl group, R<sup>4</sup> is alkyl group or alkoxyalkyl group, R<sup>5</sup> is alkyl group, n is the integer of 0 or 1.) With it is a compound which is shown, glass cloth surface treatment agent which is stated in the Claim 1.

[Claim 3] Treating glass cloth substrate, with silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, it designates that it becomes as feature, surface treated glass cloth.

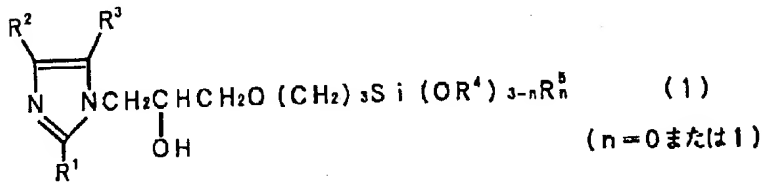
[Claim 4] Silane coupling agent which possesses imidazole group in

リング剤が、一般式

n end, General Formula

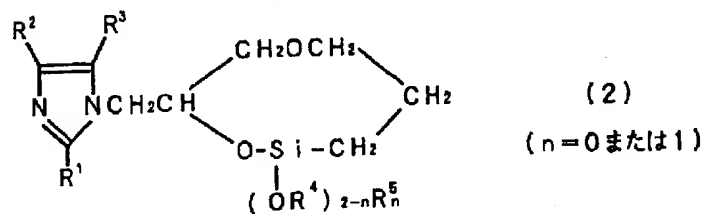
【化4】

[Chemical Formula 4]



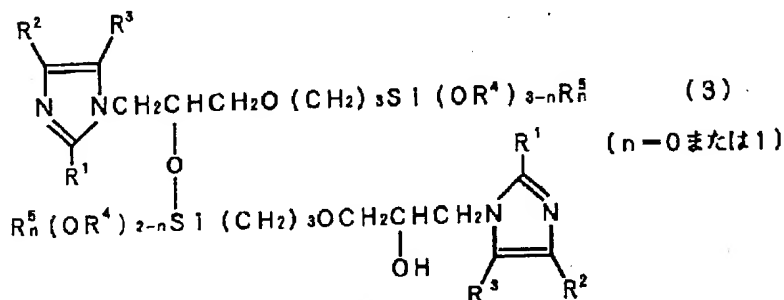
【化5】

[Chemical Formula 5]



【化6】

[Chemical Formula 6]



(ただし、一般式(1)、(2)又は(3)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R<sup>4</sup>はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、nは0または1の整数である)で示される化合物である、請求項3に記載のガラスクロス。

(However, General Formula (1) In (2) or (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl group, vinyl group and the phenyl group or benzyl group, R<sup>4</sup> is alkyl group or alkoxyalkyl group, R<sup>5</sup> is alkyl group, n is the integer of 0 or 1. ) With it is a compound which is shown, glass cloth which is stated in the Claim 3.

【発明の詳細な説明】

[Description of the Invention]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ガラスクロスの表面処理剤およびこの表面処理剤で処理されたガラスクロスに関する。

[Field of Industrial Application] This invention regards surface treatment agent of glass cloth and glass cloth which was treated with this surface treatment agent.

【0002】

[0002]

【従来の技術】プリント配線板は、ガラスクロス基材にエポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂を含浸させてプリプレグを調製し、このプリプレグを所要枚数重ねると共に銅箔を重ね、これ

[Prior Art] As printed circuit board, impregnating epoxy resin or other thermosetting resin in glass cloth substrate, manufactures the prepreg, necessary number of layers repeats this prepreg you

を加熱加圧して積層成形することによって銅箔張り積層板を作製することによって製造されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】近年プリント配線板は、ファインパターン化が進み、スルーホール間隔が狭小化しており、特にガラスクロス基材を用いたプリント配線板においてはガラスクロスに沿って銅イオンが移行する現象（銅マイグレーション）が起こることが知られている。この現象は、CAF (conductive anodic filaments) と一般に呼ばれており、CAF が起こると絶縁不良が発生する。

【0004】CAFを防止するため、特開平5-140419号公報には、ガラスクロスに含浸されるエポキシ樹脂中に無機イオン交換体を添加する方法が開示されている。また特開平5-272044号公報には、ガラスクロスを構成するガラス繊維にオキシンなどの有機金属捕捉剤を付着させる方法が開示されている。

【0005】しかし前者の特開平5-140419号公報に記載の方法は、無機イオン交換体によってエポキシ樹脂中に存在する不純イオンや加水分解性塩素を捕捉してCAFを低減しようとするものであるが、無機イオン交換体は固体であるためガラスクロス上に処理することが難しく、この従来技術ではCAF防止効果が不十分である。

【0006】また後者の特開平5-272044号公報の方法も、オキシンには変異原性があり、作業環境上好ましくない。また、水に不溶であり、ガラスクロス上に均一に分散させることが難しく、CAF防止効果が不十分であった。

【0007】さらに特開昭62-100462号公報には、ガラスクロス基材をトリアジン系シランカップリング剤で処理して、プリント配線板におけるCAFを防止する方法が記載されているが、この方法は、ガラスクロス基材の処理剤として用いられるトリアジン系シランカップリング剤が水不溶性であり、これをガラスクロス基材上に均一に分散させるのが困難であり、CAF防止効果が不十分であるという欠点があった。

【0008】従って本発明の目的は、上記した従来技術の欠点を解消したガラスクロス表面処理剤およびこのガラスクロス表面処理剤で表面処理されたガラスクロスを提供することにある。

[0009]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的達成のため鋭意検討を重ねた結果、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤が、(i). ガラスとの反応性を有するアルコキシシラン基を有するので、ガラスクロス基材上に均一

repeat copper foil, the heating and pressurizing do this and you are produced by producing copper foil drape laminated board by the laminate molding doing.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] Recently as for printed circuit board, fine patterning advances, through hole interval has done the narrowing, regarding printed circuit board which uses especially glass cloth substrate it is known that phenomenon (copper migration) where copper ion moves alongside glass cloth happens. When this phenomenon is called in CAF (conductive anodic filaments) and generally, CAF happens, insulating defect occurs.

[0004] In order to prevent CAF, method which adds inorganic ion exchange body in the epoxy resin which is impregnated in glass cloth is disclosed in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-140419 disclosure. In addition in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-272044 disclosure, method which deposits has been disclosed the oxine or other organic metal trapping agent in glass fiber which forms glass cloth.

[0005] But method which is stated in Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-140419 disclosure of former, trapping doing impurity ion and hydrolyzable chlorine which exist in epoxy resin with inorganic ion exchange body is something which it tries to decrease CAF, but as for the inorganic ion exchange body because it is a solid, it is difficult to treat on glass cloth, with this Prior Art CAF preventing effect is insufficient.

[0006] In addition method of Japan Unexamined Patent Publication Hei 5-272044 disclosure of the latter, there is a mutagenicity in the oxine, on work environment is not desirable. In addition, it was a insoluble in water, it was difficult to disperse to uniform on glass cloth, CAF preventing effect was insufficient.

[0007] Furthermore in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-100462 disclosure, treating glass cloth substrate with triazine type silane coupling agent, method which prevents CAF in printed circuit board is stated, but as for this method, triazine type silane coupling agent which is used as treatment agent of glass cloth substrate is water insoluble, this it is difficult, to disperse to uniform on glass cloth substrate, there was a deficiency that CAF preventing effect is insufficient.

[0008] Therefore as for object of this invention, glass cloth surface treatment agent which cancels deficiency of Prior Art which was inscribed and, is to offer glass cloth which is done surface treatment with this glass cloth surface treatment agent.

[0009]

[Means to Solve the Problems] As for this inventor, because of above e-mentioned attaining the objective as for the result of repeating diligent investigation, silane coupling agent which possesses imidazole group in the end, (i) Because it possesses alkoxy silane

に分散して、ガラスクロス基材と強固な化学結合を形成すること、(ii). 末端にイミダゾール基を有し、このイミダゾール基が銅イオンと錯体を形成して銅イオンを捕捉すること、および(iii). 上記(i)および(ii)より、末端イミダゾール基を有するシランカップリング剤を銅箔張りプリント配線板用のガラスクロス基材の表面処理剤として用いると、優れたCAF防止性(耐CAF性)が長期間に亘って維持されるプリント配線基板が得られることを見出した。

【0010】本発明はこれらの知見に基づいて完成したものであり、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤を含むことを特徴とするガラスクロス表面処理剤、およびガラスクロス基材を、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤で処理してなることを特徴とする表面処理されたガラスクロスを要旨とする。

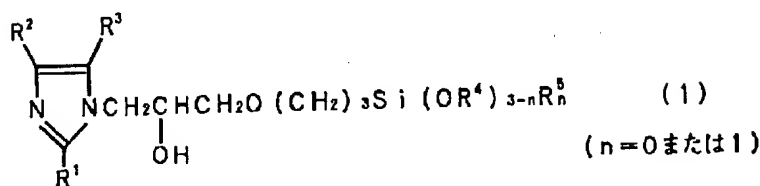
【0011】以下本発明を詳説する。

【0012】本発明のガラスクロス表面処理剤の必須成分は、末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤である。

【0013】末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤自体は公知であり、例えば特開平6-177535号公報および特開平6-256358号公報に開示されている。代表的な化合物の構造式を以下に示す。

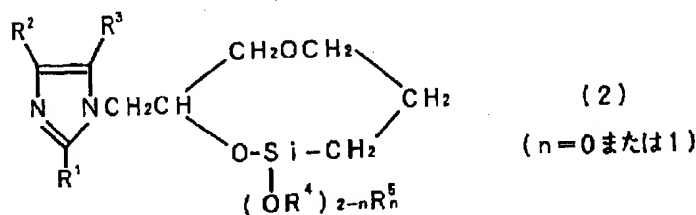
【0014】

【化7】



【化8】

[Chemical Formula 8]



group which possesses reactivity of glass, dispersing to uniform on glass cloth substrate, it forms glass cloth substrate and the strong chemical bond, (ii) It possesses imidazole group in end, this imidazole group forms copper ion and the complex and trapping does copper ion, and (iii) When description above (i) and (ii) from, it uses silane coupling agent which possesses end imidazole group, as surface treatment agent of glass cloth substrate for copper foil drape printed circuit board CAF prevention property (CAF resistance) which is superior extending to long period, you discover fact that the printed circuit board which is maintained is acquired.

[0010] This invention it is something which is completed on basis of these knowledge, glass cloth surface treatment agent, and glass cloth substrate which designate that silane coupling agent which possesses imidazole group in end is included as feature, treating with silane coupling agent which possesses imidazole group in end, it designates surface treated glass cloth which designates that it becomes as feature as the gist.

[0011] Below this invention detailed explanation is done.

[0012] Essential ingredient of glass cloth surface treatment agent of this invention is silane coupling agent which possesses the imidazole group in end.

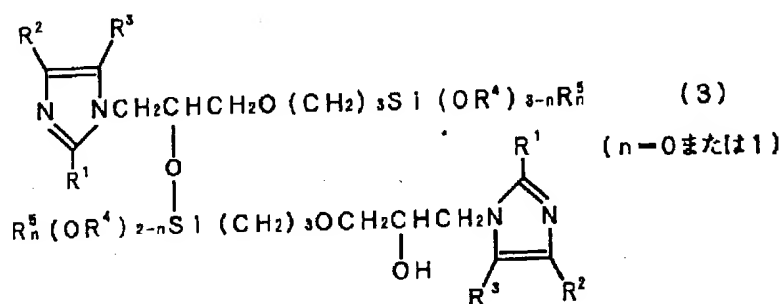
[0013] Silane coupling agent itself which possesses imidazole group in end is public knowledge, it is disclosed in for example Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-177535 disclosure and Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-256358 disclosure. structural formula of representative compound is shown below.

[0014]

[Chemical Formula 7]

【化9】

[Chemical Formula 9]



(ただし、一般式(1)、(2)又は(3)において、R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>は水素、アルキル基、ビニル基、フェニル基又はベンジル基であり、R<sup>4</sup>はアルキル基又はアルコキシアルキル基であり、R<sup>5</sup>はアルキル基であり、nは0または1の整数である)

末端にイミダゾール基を有するシランカップリング剤は、イミダゾール化合物とグリシドキシプロピルアルコキシシランとを反応させることにより得られる。原料のイミダゾール化合物として好ましいものは、イミダゾール、2-アルキルイミダゾール(2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなど)、2,4-ジアルキルイミダゾール(2-エチル-4-メチルイミダゾールなど)、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-ビニルイミダゾールなどが挙げられる。グリシドキシプロピルアルコキシシランとして好ましいものは、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリ(メトキシエトキシ)シラン、グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0015】本発明のガラスクロス表面処理剤は、上記した末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を必須成分として含むが、本発明の目的を損なわない範囲で各種の任意添加剤を含むことができる。このような任意添加剤としては、pH調整剤、界面活性剤、顔料、染料などが挙げられる。

【0016】本発明の表面処理剤で処理されるガラスクロス基材としては、Eガラス繊維、Sガラス繊維、Dガラス繊維、クォーツガラス繊維などから製造されたクロス基材が用いられる。織り組織としては、平織、綾織、朱子織、ななこ織などが適する。

【0017】本発明の表面処理剤でガラスクロス基材を処理する場合、表面処理剤中の末端イミダゾール基含有シランカップリング剤の濃度は0.005~10重量%であるのが好ましく、表面処理後のピックアップは15~40%が好ましい。

【0018】またガラスクロス基材を本発明の表面処理剤で処理する前および/または後に他の表面処理剤で処理してもよい。また本発明の表面処理剤に他の表面処理剤を同時に併

(However, General Formula (1) (2) or (3), R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> is hydrogen, alkyl group, vinyl group and the phenyl group or benzyl group, R<sup>4</sup> is alkyl group or alkoxyalkyl group, R<sup>5</sup> is alkyl group, n is the integer of 0 or 1.)

Silane coupling agent which possesses imidazole group in end imidazole compound and the glycidoxy propyl alkoxysilane is acquired by reacting. As for desirable ones, imidazole and 2-alkyl imidazole (Such as 2-methyl imidazole, 2-ethyl imidazole, 2-undecyl imidazole and 2-heptadecyl imidazole), 2,4-di alkyl imidazole (Such as 2-ethyl-4-methyl imidazole), you can list 2-phenyl imidazole, 1-benzyl-2-methyl imidazole and 2-vinyl imidazole etc as imidazole compound of the starting material. As for desirable ones, you can list glycidoxy propyl trimethoxysilane, glycidoxy propyl triethoxysilane, glycidoxy propyl tri(methoxy ethoxy) silane and glycidoxy propyl methyl dimethoxy silane etc as glycidoxy propyl alkoxysilane.

【0015】Glass cloth surface treatment agent of this invention includes terminal imidazole group-containing silane coupling agent which was inscribed as essential ingredient, but it is possible to include various optional additive in range which does not impair object of this invention. As this kind of optional additive, you can list pH adjustment agent, surfactant, the pigment and dye etc.

【0016】It can use cloth substrate which is produced from E glass fiber, S glass fiber, the D glass fiber and quartz glass fiber etc as glass cloth substrate which is treated with surface treatment agent of this invention. As weave, plain weave, twill, satin weave and mat weave etc are suited.

【0017】When glass cloth substrate is treated with surface treatment agent of this invention, as for the concentration of terminal imidazole group-containing silane coupling agent in surface treatment agent it is desirable to be a 0.005 to 10 wt%, the pick up after surface treatment 15 to 40 % is desirable.

【0018】In addition it is possible to before and/or after which treats glass cloth substrate with the surface treatment agent of this invention to treat with other surface treatment agent. In addition it is possible

用してもよい。このような他の表面処理剤としては、カチオニックシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、ウレイドシラン、アクリルシランなどのシラン系表面処理剤やチタネート系、クロム系表面処理剤などが挙げられる。

【0019】本発明の表面処理ガラスクロスは、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤中のアルコキシシラン部分がガラスクロスの表面シラノール基と強固に化学結合しており、また末端イミダゾール基含有シランカップリング剤中の末端イミダゾール基が銅イオン捕捉能を有する。従ってガラスクロスに沿って移行する銅イオンを末端イミダゾール基含有シランカップリング剤が捕捉するため銅マイグレーション(CAF)を防止することができるものと考えられる。

【0020】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明する。

【0021】実施例1

(1) 末端イミダゾール基含有シランカップリング剤の合成

2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成(株)製キュアゾール) 5.5g (0.05 mol) を 110°C で融解しアルゴン雰囲気下で攪拌しながら 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(日本ユニカー(株)製) 11.8g (0.05 mol) を 30 分かけて滴下した。滴下終了後さらに 110°C の温度で 1 時間反応させて、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を得た。

【0022】(2) ガラスクロスの表面処理

ガラスクロス基材として熱処理脱脂した日東紡績(株)製ガラス繊維織物WEA-18W(単重 212 g/m<sup>2</sup>)を用いた。

【0023】このガラスクロス基材を、上記(1)で得た末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を 0.1 重量%、カチオニックシラン(東レダウコーニング(株)製SZ-6032)を 0.5 重量%を含有し、酢酸で pH 4 に調整した表面処理液に浸漬し、30%ピックアップとして乾燥し、表面処理されたガラスクロスを得た。

【0024】(3) プリント配線板の作製

プリプレグ作製のための樹脂ワニスとして下記の組成のものを用いた。

【0025】

ビスフェノールA型エポキシ樹脂 エピコート1001

to surface treatment agent of this invention to jointly use the other surface treatment agent simultaneously. As this kind of other surface treatment agent, you can list cationic silane, epoxy silane, the aminosilane, mercapto silane, ureido silane, acrylic silane or other silane surface treatment agent and titanate and chromium surface treatment agent etc.

[0019] As for surface treated glass cloth of this invention, alkoxysilane portion in terminal imidazole group-containing silane coupling agent chemical bond has made surface silanol group of glass cloth and firm, in addition end imidazole group in the terminal imidazole group-containing silane coupling agent has copper ion binding capacity. Therefore alongside glass cloth, in order terminal imidazole group-containing silane coupling agent trapping to do the copper ion which moves, it is thought thing which can prevent the copper migration (CAF).

[0020]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained with below Working Example.

[0021] Working Example 1

(1) Synthesis of terminal imidazole group-containing silane coupling agent

While melting 2-ethyl-4-methyl imidazole (Shikoku Corporation make Curezol) 5.5g (0.05 mol) with 110°C, agitating with the argon atmosphere 30 min applying 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane (Nippon Unicar Co. Ltd. (DN 69-059-3355) make) 11.8g (0.05 mol), it dripped. After end of dropping addition furthermore 1 hour reacting with temperature of the 110°C, it acquired terminal imidazole group-containing silane coupling agent.

[0022] (2) Surface treatment of glass cloth

Nitto Boseki Co. Ltd. (DN 69-053-9622) make glass fiber weave WEA-18W (Single heavy 212 g/m<sup>2</sup>) which heat treatment degreasing is done was used as glass cloth substrate.

[0023] Terminal imidazole group-containing silane coupling agent which acquires this glass cloth substrate, with above-mentioned (1) the 0.1 weight% and cationic silane (Dow Coming Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) make SZ-6032) it contains 0.5 wt%, it soaks in surface treatment liquid which was adjusted pH 4 with acetic acid, it dries as 30% pick up. surface treated glass cloth was acquired.

[0024] (3) Production of printed circuit board

Those of below-mentioned composition were used as resin varnish for the prepreg preparation.

[0025]

Bisphenol A type epoxy resin Epikote 1001 80 parts



80部

(油化シェル(株)製)

フェノールノボラック型エポキシ樹脂 エピコートA-  
154 20部

(油化シェル(株)製)

ジシアンジアミド  
4.0部

ベンジルジメチルアミン  
0.2部

メチルエチルケトン  
20部

メチルセロソルブ  
45部

前記(2)で得られた表面処理ガラスクロスをこの樹脂ワニス中に含浸させ、160°C×6分という条件でプレキュアしてBステージ状態となったプリプレグを作製した。

【0026】このプリプレグ8枚を重ねた後、上下に銅箔を重ね、170°C×35kg/cm<sup>2</sup>×60分という条件でプレス成型して両面銅箔張りプリント配線板を作製した。

【0027】得られたプリント配線板の耐CAF性を次のように評価した。すなわち、ドリル径0.6mm、間隔0.2mmのスルーホールをあけ、85°C、85%RHで連続的に100V直流電力を印加しショートするまでの時間を調べた。なお、評価に用いたプリント配線板のサンプル数は20個であった。

【0028】結果は図1に示す。図1より、本実施例のプリント配線板のショート発生率は後記比較例1および2のものに比べて著しく少なく、1400時間で0%、1450時間でも5%であった。

#### 【0029】比較例1

表面処理剤として、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を用いず、カチオンシラン(東レダウコーニング(株)製SZ-6032)の0.5重量%水溶液を用いた以外は実施例1と同様にしてプリント配線板を得た。得られたプリント配線板のショート発生率は図1に示したように400時間ですでに5%であり、800時間で15%と高かった。

#### 【0030】比較例2

表面処理剤として、本発明の末端イミダゾール基含有シランカップリング剤の代りに、末端にトリアジン基を有するシラ

(Yuka Shell (strain) Make)

Phenol novolac type epoxy resin Epikote A-154 20 part

(Yuka Shell (strain) Make)

Dicyanodiamide 4.0 part

Benzyl dimethyl amine 0.2 part

Methylethylketone 20 part

Methyl cellosolve 45 part

Impregnating surface treated glass cloth which is acquired with afore mentioned (2) in this resin varnish, precure doing with condition, 160°C×6 min, it produced the prepreg which had become B stage state.

[0026] After repeating this prepreg 8-layer, you repeated copper foil to top and bottom, the press molding doing with condition, 170°C×35 kg/cm<sup>2</sup>×60 min, you produced both surfaces copper foil drape printed circuit board.

[0027] CAF resistance of printed circuit board which it acquires was appraised following way. Until you open through hole of namely, drill diameter 0.6 mm and interval 0.2 mm, with 85°C and 85%RH imparting do 100V direct current electric power in continuous and short dotime was inspected. Furthermore, sample number of printed circuit board which is used for appraisal was the 20.

[0028] It shows result in Figure 1. From Figure 1, short incidence rate of printed circuit board of this working example was less considerably in comparison with those of postscript Comparative Examples 1 and 2, with the 1400 hour it was a 5% even with 0% and 1450 hours.

#### [0029] Comparative Example 1

As surface treatment agent, without using terminal imidazole group-containing silane coupling agent, other than using 0.5 weight % aqueous solution of the cationic silane (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) make SZ-6032), printed circuit board was acquired with as similar to Working Example 1. short incidence rate of printed circuit board which is acquired as shown in the Figure 1, was 5% already with 400 hour, 15% it was high with 800 hour.

#### [0030] Comparative Example 2

As surface treatment agent, silane coupling agent which possesses triazine group in end was used in place of terminal imidazole group-

ンカップリング剤を用いた。この末端にトリアジン基を有するシランカップリング剤は、2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジン10g(0.07mol)をメチルセロソルブ24.3g中に分散させ、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン14.3gを攪拌しながら30分かけて滴下し、滴下終了後さらに80℃の温度で2時間反応させて得たものである。

【0031】得られた末端トリアジン基含有シランカップリング剤を0.1重量%、カチオニックシラン(東レダウコーニング(株)製SZ-6032)を0.5重量%含有し、酢酸でpHを4に調整した表面処理液に実施例1と同一のガラスクロス基材を浸漬し、30%ピックアップとして乾燥して表面処理したガラスクロスを得た。

【0032】このガラスクロスを用いて、以下実施例1と同様にしてプリント配線板を得た。

【0033】得られたプリント配線板のショート発生率は図1に示すように400時間ですでに5%であり、800時間で20%に達した。

#### 【0034】実施例2

実施例1と異なる末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を調製した。すなわち、2-フェニルイミダゾール7.2g(0.05mol)を150℃で融解し、アルゴン雰囲気中で攪拌しながら3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン11.8g(0.05mol)を30分かけて滴下し、滴下終了後さらに150℃の温度で1時間反応させて、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を得た。

【0035】以下、実施例1と同様に表面処理ガラスクロス、次いでプリント配線板を得、実施例1と同様にショート発生率を調べたところ、実施例1と同様の優れた結果を得た。

#### 【0036】実施例3

実施例1, 2と異なる末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を調製した。すなわち、ベンジル-2-メチルイミダゾール8.6g(0.05mol)を95℃でアルゴン雰囲気中で攪拌しながら3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン11.8g(0.05mol)を30分かけて滴下し、滴下終了後さらに95℃の温度で1時間反応させて、末端イミダゾール基含有シランカップリング剤を得た。

【0037】以下、実施例1と同様に表面処理ガラスクロス、次いでプリント配線板を得、実施例1と同様にショート発生率を調べたところ、実施例1と同様の結果を得た。

#### 【0038】

containing silane coupling agent of this invention. It is something where dispersing 2-vinyl-4,6-di amino-S-triazine 10g(0.07 mol) in methyl cellosolve 24.3g, while agitating 3-mercapto propyl trimethoxysilane 14.3g, 30 min applying, it drips silane coupling agent which possesses triazine group in this end, after end of dropping addition furthermore the 2 hours reacts with temperature of 80 °C and acquires.

[0031] Terminal triazine group-containing silane coupling agent which it acquires 0.5 wt% it contained 0.1 weight% and the cationic silane (Dow Corning Toray Silicone Co. Ltd. (DN 69-066-9486) make SZ-6032), it soaked same glass cloth substrate as Working Example 1 in surface treatment liquid which adjusted pH 4 with acetic acid, drying as 30 % pick up, it acquired surface treated glass cloth.

[0032] Printed circuit board was acquired making use of this glass cloth, to similar to the following Working Example 1.

[0033] Short incidence rate of printed circuit board which it acquires as shown in Figure 1, was the 5 % already with 400 hour, it reached to 20 % with the 800 hour.

#### [0034] Working Example 2

Terminal imidazole group-containing silane coupling agent which differs from Working Example 1 was manufactured. While melting namely, 2-phenyl imidazole 7.2g(0.05 mol) with 150 °C, agitating with argon atmosphere the 30 min applying 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane 11.8g(0.05 mol), it dripped, after end of dropping addition furthermore the 1 hour reacted with temperature of 150 °C, acquired terminal imidazole group-containing silane coupling agent.

[0035] Below, surface treated glass cloth, printed circuit board was obtained in same way as Working Example 1 next, when short incidence rate was inspected in same way as Working Example 1, it is similar to Working Example 1 and result of being superior was acquired.

#### [0036] Working Example 3

Terminal imidazole group-containing silane coupling agent which differs from Working Example 1, 2 was manufactured. While with 95 °C agitating namely, benzyl-2 methyl imidazole 8.6g(0.05 mol) with argon atmosphere, 30 min applying 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane 11.8g(0.05 mol), it dripped, after end of dropping addition furthermore 1 hour reacted with temperature of 95 °C, acquired terminal imidazole group-containing silane coupling agent.

[0037] Below, surface treated glass cloth, printed circuit board was obtained in same way as Working Example 1 next, when short incidence rate was inspected in same way as Working Example 1, the result which is similar to Working Example 1 was acquired.

#### [0038]

【発明の効果】本発明によれば、優れた耐CAF性を長期間に亘って保持できるプリント配線板を得るに好適なガラスクロス表面処理剤および表面処理ガラスクロスが提供された。

[Effects of the Invention] According to this invention, preferred glass cloth surface treatment agent and surface treated glass cloth were offered in order to obtain printed circuit board which extending to long period, can keep CAF resistance which is superior.

【図面の簡単な説明】

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

【図1】実施例1および比較例1, 2のプリント配線板のショート発生率を示すグラフである。

[Figure 1] It is a graph which shows short incidence rate of printed circuit board of Working Example 1 and the Comparative Example 1, 2.

【図1】

[Figure 1]

